

**Abtrennung, Konzentrations-
bestimmung und Thermodiffusion
von Deuteriumhydrid**

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

HANS ULRICH BRÄNDLI

AUS AARAU

BEGUTACHTET

VON HERRN PROF. DR. KLAUS CLUSIUS

BRUNNER & BODMER ZÜRICH

1953



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507222_0133

**Abtrennung, Konzentrations-
bestimmung und Thermodiffusion
von Deuteriumhydrid**

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

HANS ULRICH BRÄNDLI

AUS AARAU

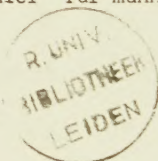
BEGUTACHTET

VON HERRN PROF. DR. KLAUS CLUSIUS

BRUNNER & BODMER ZÜRICH

1953

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor K. Clusius. Meinem verehrten Lehrer möchte ich hier für mannigfachen Beistand herzlich danken.



I N H A L T

I	Anreicherung von Deuteriumhydrid im Trennrohr	4
	A. Einleitung	4
	B. Ternäre Wasserstoffgemische	5
	C. Trennapparatur	6
	D. Trennversuche	8
II	Wärmeleitfähigkeitsanalyse von Wasserstoffgemischen	10
	A. Allgemeines	10
	B. Die Tiefdruck-Methode von Farkas	10
	C. Die Harteck'sche Wasserdampfmethode	13
	D. "Hochdruckmethoden" mit Metallzellen	14
	1. Wärmeleitfähigkeitszelle zur Bestimmung der D-Konzentration (D-Zelle)	14
	a) Aufbau der Zelle	14
	b) Analysenapparatur und Messmethodik	16
	2. Wärmeleitfähigkeitszelle zur Bestimmung der HD-Konzentration (HD-Zelle)	19
	a) Prinzip der Wärmeleitfähigkeitsanalyse ternärer Wasserstoffgemische	19
	b) Aufbau der Zelle und Messmethodik	19
III	Thermodiffusionsmessungen an H_2 - D_2 - und H_2 -HD- Gemischen	25
	A. Einleitung und bisherige Messungen	25
	B. Apparatur und Messresultate	28
	ZUSAMMENFASSUNG	31

I ANREICHERUNG VON DEUTERIUMHYDRID IM TRENNROHR

A. EINLEITUNG

Hochprozentiges Deuteriumhydrid (HD) kann auf zwei verschiedenen Wegen erhalten werden:

1. Durch chemischen Umsatz von schwerem Wasser mit gewissen Metallhydriden. Dieses Verfahren wurde durch Auffinden immer geeigneterer Hydride verbessert. Schliesslich gelang es Wender, Friedel und Orchin ¹⁾, mit Lithium-Aluminium-Hydrid HD von über 98 % Reinheit darzustellen. Fookson, Pomerantz und Rich ²⁾ unterwarfen das nach diesem Verfahren gewonnene HD der fraktionierten Destillation und konnten die Reinheitsangaben Wenders bestätigen.

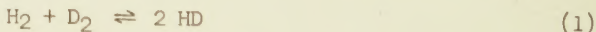
2. Durch Anreicherung mittels eines geeigneten physikalischen Fraktionierverfahrens. Es kommen in Frage:

- a. Fraktionierte Diffusion
- b. Fraktionierte Desorption
- c. Fraktionierte Destillation
- d. Fraktionierte Thermodiffusion.

Nur für die beiden letztgenannten Prozesse gibt es einfache und besonders wirksame Gegenstromapparate: Die Fraktionierkolonne und das Trennrohr.

Die Destillationsmethode wurde schon zur Darstellung von fast reinem HD von Clusius und Starke ³⁾ herangezogen. In einer Kolonne von 5 theoretischen Böden gelang es, HD und H₂ fast vollständig voneinander zu trennen. Das Verfahren hat technische Bedeutung für die Deuteriumdarstellung, da es nur einen Bruchteil der Energie benötigt, die für die elektrolytische Darstellung aufgewendet werden muss. Voraussetzung dafür ist, dass grössere Mengen flüssigen Wasserstoffs zur Verfügung stehen.

Da wir noch keinen fl. Wasserstoff hatten, war für uns das Trennrohrverfahren gegeben. Trennversuche an ternären Wasserstoffgemischen im Trennrohr sind schon früher von Kowalski ⁴⁾ ausgeführt worden. Es zeigte sich, dass sich in drahtgeheizten Trennröhrchen schon bei 200° C das Gleichgewicht der Reaktion



1) I. Wender, R.A. Friedel, M. Orchin J. Am. Chem. Soc. 71 1140 (1949)

2) A. Fookson, P. Pomerantz und E.H. Rich Science 112 748 (1950)

3) K. Clusius und K. Starke Z.f. Naturf. 4a 549 (1949)

4) H. Kowalski Diss. Universität München 1941

einstellt, was zwar zur Anreicherung von D₂ erwünscht, für unsere Zielsetzung jedoch schädlich war. Darum konstruierten wir unser Trennrohr vollständig aus Glas. Da dieses Rohr einen ziemlich kleinen Trennfaktor hatte, begnügten wir uns damit festzustellen, dass HD auf diese Weise angereichert werden kann und benützten die an HD angereicherten Wasserstoffgemische zu Thermodiffusionsmessungen.

B. TERNÄRE WASSERSTOFFGEMISCHE

Bei isotopen Wasserstoffgemischen handelt es sich meist um ternäre Gemische, die neben H₂ und D₂ auch noch das Mischmolekül HD enthalten. Befindet sich das Gemisch im chemischen Gleichgewicht, so ist die relative HD-Konzentration γ_{HD} durch die Massenwirkungskonstante K_C und den D-Gehalt gegeben:

$$\frac{\gamma_{HD}^2}{\gamma_{H_2} \cdot \gamma_{D_2}} = K_C \quad (2)$$

K_C nähert sich erst bei hohen Temperaturen (1000° C) asymptotisch dem klassischen Wert 4. Bei tiefen Temperaturen ist das Gleichgewicht der Reaktion (1) infolge des Einflusses der Nullpunktenergie stark nach links verschoben.

Uns interessiert nur das Hochtemperaturgleichgewicht ($K_C = 4$), welches leicht dadurch erreicht werden kann, dass man ein Wasserstoffgemisch einige Minuten mit einer glühenden Platin- oder Nickelspirale in Berührung lässt, welche Operation im Folgenden kurz als "glühen" bezeichnet wird. Für solche Gemische lässt sich die relative HD-Konzentration leicht berechnen. Aus Gl. (2) wird mit $K_C = 4$ und $\gamma_H = 1 - \gamma_D$

$$\gamma_{HD} = 2 (\gamma_D - \gamma_D^2). \quad (3)$$

Fig. 1 veranschaulicht die Verhältnisse. Bei kleinem D-Gehalt ist fast alles Deuterium als HD vorhanden; entsprechendes gilt für kleinen H-Gehalt. In beiden Fällen liegen praktisch binäre Gemische vor, wie das zum Beispiel beim Wasserstoff natürlicher Isotopenzusammensetzung der Fall ist.

Für die Anreicherung von HD im Trennrohr ist es sowohl möglich, von einem ternären Gemisch als auch von einem quasi-binären auszugehen. Im ersten Fall wird man das HD in der Mitte der Kolonne abzapfen, im zweiten Falle am schweren Ende, falls ein HD-H₂-Gemisch vorliegt.

Wir erachteten es als günstig, von einem Gemisch mit 4-5 % D-Gehalt auszugehen. Solche Gemische enthalten zwar neben ca. 8-10 % HD immer noch 0,16 - 0,25 % D₂, was umso störender ist, als D₂ im Trennrohr fast doppelt so gut angereichert wird wie HD. Bei dem kleinen Trennfaktor des einzelnen Rohres wäre es jedoch nicht zweckmässig gewesen, von kleineren D-Konzentrationen auszugehen.

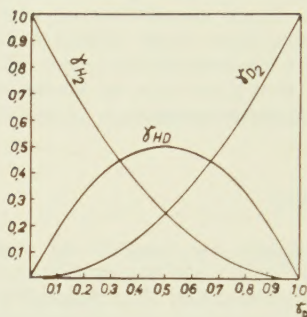


Fig. 1. Konzentrationsverteilung in ternären Wasserstoffgemischen als Funktion vom Deuteriumgehalt γ_D .

C. TRENNAPPARATUR

Sie bestand aus einem 3 m langen Trennrohr, das anstelle des Heizdrahtes ein Pyrex-Glasrohr von 1 cm Aussendurchmesser enthielt. Im Innern des Rohres befand sich eine Heizspirale. Zur besseren Wärmeübertragung war das Rohr mit Motorenöl von hohem Zersetzungspunkt gefüllt. Ein Wasserkühlmantel von 3,8 cm innerem Durchmesser bildete die kalte Wand. Der entstehende Ringspalt hatte somit eine Breite $\Delta x = 1,4$ cm und das Trennrohr bekam einen Gasinhalt von ca. 3 Litern.

Die Temperatur der warmen Wand wurde folgendermassen bestimmt: Aus der Druckzunahme beim Einschalten der Heizung wurde zunächst die durchschnittliche Temperatur $\bar{T}$ des Gases ermittelt. Durch Bildung des Mittelwertsintegrals ⁵⁾ für T über den ganzen Trennrohrquerschnitt erhält man eine Beziehung zwischen $\bar{T}$ einerseits und T_1 und T_2 andererseits. Da auch T_2 leicht gemessen werden kann, lässt sich $\bar{T}$ unter Vernachlässigung der Wärme konvektion angenähert berechnen. Bei einer Heizleistung von 800 Watt, entsprechend einem Heizstrom von 3,4 A ergaben sich folgende Temperaturen:

5)

$$\bar{T} = \frac{1}{\pi(r_2^2 - r_1^2)} \int_{r_1}^{r_2} 2\pi T \cdot r \, dr ; T = T_1 - \frac{T_1 - T_2}{\ln r_2/r_1} \ln r/r_1$$

$$\bar{T} = 350^{\circ} \text{ K}$$

$$T_1 = 490^{\circ}$$

$$T_2 = 290^{\circ}$$

$$\Delta T = 200^{\circ}$$

Da sich mit der Konzentration auch die Wärmeleitfähigkeit des Gases beträchtlich ändert, ist die Temperatur des Heizrohres am schweren Trennrohrende höher als am leichten. T_1 stellt darum einen Mittelwert dar.

Zur Berechnung der optimalen Ringspaltbreite Δx_0 und der charakteristischen Trennlänge l benützte ich die Formeln der Trennrohrtheorie von Jensen ⁶⁾. Die Dichte ρ , die Zähigkeit η und der Selbstdiffusionskoeffizient D wurden für die mittlere Temperatur $\bar{T}$ und ein wasserstoffähnliches Gas der Masse 2,5 berechnet. Für den Thermodiffusionsfaktor $\alpha_{\text{HD-H}_2}$ benützte ich einen von mir zwischen 273° und 198° K gemessenen Wert. Die charakteristische Trennlänge l wurde nach der Formel für den ebenen Fall berechnet, da die Formel für den zylindrischen Fall erst von einem Radienverhältnis $r_2/r_1 = 20$ anwendbar ist. Da das Radienverhältnis unseres Trennrohres 3,8 betrug und darum zwischen den Gültigkeitsbereichen der Formeln für Drahttrennrohre und ebene Trennrohre lag, wurde durch graphische Interpolation der Funktion

$$l_{\text{zyl}}/l_{\text{eben}} = f(r_2/r_1) \quad (4)$$

ein Korrekturfaktor von 1,3 ermittelt. Es ergaben sich folgende Werte:

$$\eta_{350^{\circ}} = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ Poise}$$

$$\rho_{350^{\circ}} = 8,71 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$$

$$D_{350^{\circ}} = 1,99 \text{ cm}^2/\text{sek}$$

$$\Delta x_0 = 1,29 \text{ cm}$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{-HD}} = 0,087$$

$$l = 87 \text{ cm}$$

Die Apparatur war so eingerichtet, dass jederzeit vom oberen und unteren Trennrohrende Proben entnommen werden konnten. (Fig. 2) Das zur Füllung der Apparatur erforderliche Wasserstoffgemisch stellte ich durch Zersetzen von deuteriumhaltigem Wasser mit Magnesium bei hohen Temperatu-

6) H. Jensen Z.f. angew. Chemie 54 405 (1941)

$$\Delta x_0 = 7,52 \sqrt[3]{\frac{\eta D \bar{T}}{\rho g \Delta T}} \quad g = \text{Erdbeschleunigung} \quad (5)$$

$$l_{\text{eben}} = \frac{0,84}{\alpha} \frac{\bar{T}}{\Delta T} \Delta x_0 \left\{ \left(\frac{\Delta x}{\Delta x_0} \right)^4 + 2 \left(\frac{\Delta x_0}{\Delta x} \right)^2 \right\} \quad (6)$$

ren her. Als Reaktionsgefäß diente ein Eisenrohr ⁷⁾. Die Ausbeute an Wasserstoff, bezogen auf die vorgelegte Wassermenge, ist fast quantitativ, falls man die Reaktion gut leitet und Magnesium im Ueberschuss anwendet. Der gebildete Wasserstoff wurde in einer 6 Liter fassenden pneumatischen Wanne aufgefangen, hierauf über festem Aetzkali vorgetrocknet und zur weiteren Reinigung durch eine Ausfrierfalle und ein Kohlerohr geleitet, welche beide in flüssigen Stickstoff tauchten. Zur Regulierung des Gasstromes diente ein Schraubenquetschhahn und ein Quecksilber-Tonventil. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 3 Liter / Std. war eine einwandfreie Reinigung gewährleistet.

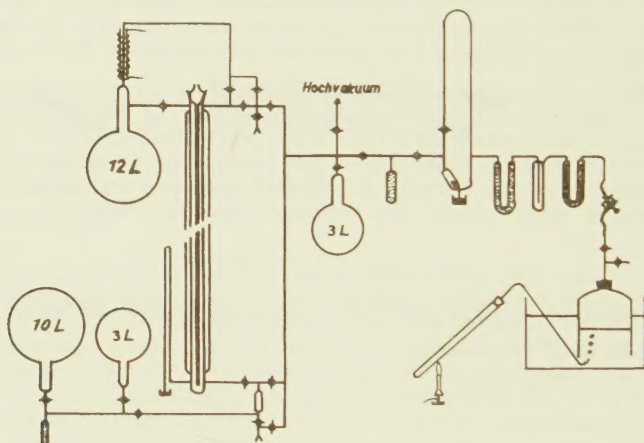


Fig. 2. Trennapparatur samt Anlage zur Darstellung und Reinigung von Wasserstoffgemischen.

D. TRENNVERSUCHE

Zunächst wurde lediglich die Verschiebung des D-Gehaltes im geschlossenen Trennrohr gemessen. Ternäre Wasserstoffgemische konnten erst später analysiert werden. Es wurde dann am oberen Ende ein 12-Liter-Vorratsballon angebracht. Damit liess sich eine wesentlich grössere HD-Anreicherung erzielen. Die Analysenresultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Der Trennfaktor

⁷⁾ H. Kowalski a.a.O.

$$f = \frac{\gamma_{HD \text{ unten}} (1 - \gamma_{HD \text{ oben}})}{\gamma_{HD \text{ oben}} (1 - \gamma_{HD \text{ unten}})} = e^{z/1} \quad (7)$$

z = Trennrohrlänge

wurde unter der vereinfachenden Annahme $\gamma_{HD} = 2\gamma_D$ berechnet. Es ergab sich eine um 30 % grössere charakteristische Rohrlänge als auf Grund der Berechnungen erwartet worden war. Die Diskrepanz deutet auf parasitäre Strömungen im Trennrohr infolge konstruktiver Unvollkommenheiten hin und liegt bei Ringspaltrohren gewöhnlich in der beobachteten Grössenordnung.

Erst mit der später entwickelten Analysenmethode für ternäre Wasserdampf-Gemische war es möglich, eindeutig festzustellen, dass

Tabelle 1. Trennrohrversuche

a) Unten und oben geschlossenes Rohr:

Zeit (Std)	Heizstrom (A)	γ_D unten	γ_D oben	
0	2	4,4 %	4,4 %	Trennfaktor: 14,5 charakteristische Trennlänge: 112 cm
$\frac{1}{2}$	3,5	"	"	
1	"	7,45	"	
4	"	10,5	"	
$6\frac{1}{2}$	"		0,9 ₁	
0	2	4,2	4,2	Trennfaktor: 12,6 charakteristische Trennlänge: 118 cm
$\frac{1}{4}$	3,3	"	"	
$1\frac{1}{2}$	"	8,47	"	
$4\frac{3}{4}$	"	9,94	"	
$5\frac{3}{4}$	"	10,1	0,9 ₉	

b) 12-Liter-Vorratsballon am oberen Ende:

Zeit (Std)	Heizstrom (A)	rel. Konz. unten:			(%)
		γ_D	γ_{HD}	γ_{D_2}	
0	2,5	4,24	8,12	0,18	
$4\frac{1}{2}$	"	12,8			
0	3,5				
20	"	26,5	44,5	4,3	

im Trennrohr wirklich kein nennenswerter Umsatz nach Gl. (1) statthat. Die HD-Konzentration am unteren Ende lag mehrere Prozente über dem Gleichgewichtswert.

Alle drei Stunden konnten 90 cm³ Gas entnommen werden. Bei jeder Füllung wurden auf diese Weise 1,2 Liter abgezapft. Im Ganzen stellte ich $3\frac{1}{2}$ Liter eines Gases her, das folgende Zusammensetzung hatte:

41,5 % HD , 2 % D₂ , Rest H₂

II WÄRMELEITFÄHIGKEITSANALYSE VON WASSERSTOFFGEMISCHEN

A. ALLGEMEINES

Den zahlreichen in der Literatur beschriebenen Wärmeleitfähigkeitsmethoden für Wasserstoffgemische liegt dasselbe Grundprinzip, die auf Schleiermacher⁸⁾ zurückgehende Hitzdrahtmethode zugrunde, auf welche im Folgenden kurz eingegangen wird:

Im Allgemeinen wird bei einer Wärmeleitfähigkeitsmessung der Wärmeübergang von einer warmen zu einer kalten Wand, zwischen welchen sich das Versuchsgas befindet, gemessen. Bei der Hitzdrahtmethode wird die warme Wand durch einen konzentrisch in einem Glas- oder Metallrohr ausgespannten Draht gebildet, der als Zweigwiderstand in eine Wheatstone-Brücke geschaltet wird. An die Brücke wird eine Gleichspannung gelegt. Der Hitzdrahtwiderstand ändert sich annähernd linear mit der Drahttemperatur, und diese ist bei konstanter Heizleistung der Wärmeleitfähigkeit des Versuchsgases umgekehrt proportional. Für Wärmeleitfähigkeitsanalysen genügt es, irgend eine mit der Wärmeleitfähigkeit linear veränderliche Messgrösse zu ermitteln. Man kann die an die Brücke gelegte Spannung konstant halten und den Hitzdrahtwiderstand durch Abgleichen der Brücke ermitteln (Methode konstanter Spannung), oder man misst bei unveränderlichen Brückenwiderständen die Spannung, bei welcher die Brücke abgeglichen ist (Methode konstanten Widerstands).

Zunächst werde ich kurz die Methoden besprechen, die wir aus der Literatur übernommen hatten, und mit denen trotz langen Bemühungen keine brauchbaren Analysenresultate zu erzielen waren.

B. DIE TIEFDRUCK- METHODE VON FARKAS

Sie besticht durch die einfache Apparatur und die originelle Messmethode⁹⁾. Man arbeitet bei einem Gasdruck von ca. 0,05 mm Hg, wobei die Wärmeleitfähigkeitszelle in flüssige Luft taucht. Eine direkte Druckmessung zur Regulierung des Fülldruckes wird dadurch umgangen, dass statt der Wärmeleitfähigkeit ihr Temperaturkoeffizient gemessen wird, der bei tiefen Temperaturen infolge des nichtklassischen Abfalls der Rotationswärme ziemlich gross und in einem bestimmten Temperaturintervall für eine Molekelsorte (ortho-H₂, para-H₂, ortho-D₂, para-D₂, HD) spezifisch ist. Fig. 3

8) A. Schleiermacher Wied. Ann. 26 287 (1885)

9) A. und L. Farkas Proc. Roy. Soc. London A 144 467 (1934)

Zusammenfassung und weitere Literatur in: Farkas und Melville, Experimental methods in gas reactions, London 1939.

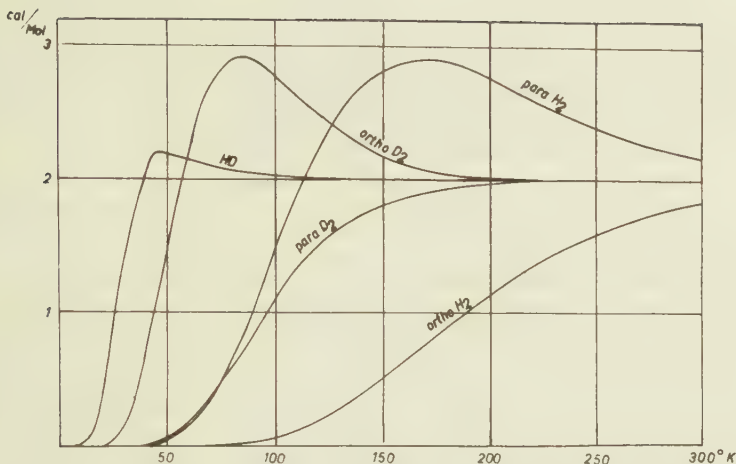


Fig. 3. Rotationswärmen der Wasserstoffmodifikationen unterhalb Zimmertemperatur.

gibt den Verlauf der Rotationswärmen unterhalb Zimmertemperatur wieder. Der Zusammenhang zwischen der Rotationswärme und der spez. Wärmeleitfähigkeit λ eines Gases lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben 10):

$$\lambda/\eta = 2,5 c_{Tr} + c_{Rot} \quad (8)$$

c_{Tr} = spez. Translationswärme

c_{Rot} = spez. Rotationswärme

η = Zähigkeit

Infolgedessen kann die Farkas'sche Methode auch zur Bestimmung der Ortho-para-Zusammensetzung von Wasserstoff verwendet werden.

Wir hielten uns bei der Konstruktion der Wärmeleitfähigkeitszelle weitgehend an die Angaben von Farkas, verwendeten also auch einen 5 cm langen 10μ -Wollaston-Platin-Draht in einer Glaszelle. Zur Druckregulierung diente uns jedoch eine Töplerpumpe von 300 cm^3 Inhalt, welche leichter zu konstruieren ist als ein Nadelventil und zudem den Vorteil hat, dass keine Entmischungseffekte zu befürchten sind.

Es würde zu weit führen, alle Störungen, denen wir bei dieser Methode zu begegnen suchten, zu besprechen. Ueber die wichtigsten Störungsmög-

10) A. Eucken, Lehrbuch der chem. Physik Bd II₁ S. 324 (3. Auflage Leipzig 1950)

lichkeiten geben die Untersuchungen von Wirtz¹¹⁾, Eley und Tuck¹²⁾ und Walton¹³⁾ genügend Auskunft. Die Hauptschwierigkeit aller mit dünnen Heizdrähten und kleinen Gasdrücken arbeitenden Methoden ist bedingt durch das Auftreten eines Temperatursprungs zwischen Drahtoberfläche und Gas, der gegenüber dem Temperaturabfall im Gas sehr gross werden kann. Dieser Temperatursprung ist sowohl von der Natur des Gases als auch von der Oberflächenbeschaffenheit des Drahtes abhängig, wofür der von Knudsen¹⁴⁾ eingeführte Akkommodationskoeffizient α ein Mass gibt:

$$\alpha = \frac{T_1 - T_2}{T_0 - T_2} \quad (9)$$

T_0 = Temperatur der Drahtoberfläche

T_1 = Mittlere Temperatur der Gasmolekeln vor dem Aufprall auf den Draht

T_2 = Mittlere Temperatur der Gasmolekeln nach dem Abprall vom Draht.

Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, Gase gleicher Wärmeleitfähigkeit aber von verschiedenen Akkommodationskoeffizienten durch Wärmeleitfähigkeitsmessungen zu analysieren, worauf die von Twigg¹⁵⁾ angegebene Analysenmethode für ternäre Wasserstoffgemische beruht. Da aber die Oberfläche eines Wollastondrahtes durch Adsorption kleinster Spuren von Gasen und Dämpfen verändert wird, zeigen solche Drähte in den seltensten Fällen konstante Eichwerte. Diese ändern sich langsam oder sprunghaft, je nachdem ob Adsorption oder beim Pumpen langsame Desorption stattfindet. Die Bestrebungen der unter 11), 12) und 13) aufgeführten Autoren gehen alle dahin, diese Effekte dadurch gering zu halten, dass alle Dämpfe (Quecksilber, Hahnfett) von der Zelle sorgfältig ferngehalten, und die zu analysierenden Gase peinlichst gereinigt werden. Letzteres lässt sich vollkommen nur durch Ausfrieren mit flüssigem Wasserstoff erreichen, welches Kältemittel uns nicht zur Verfügung stand. Die Farkas'sche Tiefdruckmethode ist darum nur dann anzuwenden, wenn absolute Gewähr besteht, dass die zur Analyse gelangenden Gase vollkommen rein sind. Es sei zum Schluss auf verschiedene Autoren hingewiesen, die nach kurzen oder längeren Versuchen die Farkas'sche Methode ebenfalls aufgaben und zu einer andern, weniger heiklen übergingen^{16), 17), 18)}.

11) K. Wirtz, Z. Phys. Chem. B 32 335 (1936)

12) D. D. Eley und I. L. Tuck, Trans. Farad. Soc. 32 1425 (1936)

13) H. F. Walton, Trans. Farad. Soc. 34 450 (1938)

14) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 34 593 (1911)

15) G. H. Twigg, Trans. Farad. Soc. 33 1329 (1937)

16) H. Sachsse und K. Bratzler, Z. Phys. Chem. A 171 331 (1934)

17) W. C. Newell, R. H. Purcell, H. S. Gregory und H. I. T. Ellingham, Nature 137 69 (1936)

18) N. Trenner J. chem. Phys. 5 382 (1937)

C. DIE HARTECK'SCHE WASSERDAMPFMETHODE 19)

Diese Methode beruht in erster Linie auf einer Dampfdruckmessung nach Pirani. Die Wärmeleitfähigkeiten von dampfförmigem H_2O und D_2O unterscheiden sich wenig voneinander; die Differenz fällt darum nicht ins Gewicht. Wichtig ist, dass der Dampfdruck von deuteriumhaltigem Wasser fast linear mit zunehmendem D-Gehalt abnimmt, obwohl es sich streng genommen um das ternäre System H_2O - HDO - D_2O handelt. Es muss eine geeignete, leicht konstant zu haltende Temperatur gewählt werden, bei der die fraglichen Dampfdrucke genügend klein sind, um auf diese Weise gemessen werden zu können. Günstig und genügend konstant ist die Temperatur des schmelzenden Eis-Kochsalz-Eutektikums, die bei ca. -21°C liegt. Der entsprechende Wasserdampfdruck beträgt ungefähr 0,7 mm Hg. Das Eutektikum wird hergestellt, indem ein zylindrischer Kupferblock von 2 Kg Gewicht auf die Siedetemperatur der flüssigen Luft abgekühlt und hierauf in die eutektische Kochsalzlösung getaucht wird. Der Block hat eine mit ein wenig Quecksilber gefüllte konzentrische Bohrung, in die ein mit der Wärmeleitfähigkeitszelle verbundener Glasansatz eintaucht. Dadurch stellt sich automatisch der erforderliche Dampfdruck ein, sodass keine zusätzlichen Apparate benötigt werden. Unsere Wärmeleitfähigkeitszelle bestand aus Glas und enthielt wie bei Harteck einen 4 cm langen $3\ \mu$ -Wollaston-Platin-Draht, der in der Mitte durch eine feine Platinfeder gespannt wurde. Dieser Draht hielt jedoch den starken Erschütterungen, denen unser Institut ausgesetzt ist, besonders in der evakuierten Zelle nicht lange stand. Ein $6\ \mu$ -Draht, der erst nach dem Abätzen an die Halterdrähte gelötet wurde, erwies sich als robuster und wurde für die weiteren Versuche gebraucht. Die Wasserstoffproben wurden in einer Verbrennungspipette im Sauerstoffüberschuss verbrannt und durch Umsublimieren gereinigt. Zur Eichung diente reines H_2O und Wassergemische mit 32,5 %, 53,1 % und 99,4 % D-Gehalt. Es zeigte sich, dass zwischen zwei Messungen mit Wasserdampf von wesentlich verschiedenem D-Gehalt 4-5 Spülungen erforderlich waren. Da der Hitzdraht jedoch einen starken, unberechenbaren Gang aufwies, gelang es trotz Innehaltung eines genauen Messritus nie, bei den Eichmessungen eine nützliche Reproduzierbarkeit zu erzielen. Ein Versuch, die Konzentrationsverschiebungen im Trennrohr zu messen, scheiterte daran, dass die Analysenmethode plötzlich völlig versagte.

Da auch die Harteck'sche Wasserdampf-Methode kleine Drucke und dünne Drähte anwendet, ist sie den gleichen Störungen wie die Faraks'sche Tiefdruck-Methode ausgesetzt. Dazu kommt noch die Schwierigkeit, Wasserdampf aus Glasgefäßen vollständig wegzupumpen.

19) P. Harteck, Z.f. Elektrochemie 44 3-8 (1938)

D. "HOCHDRUCKMETHODEN" MIT METALLZELLEN

1. Wärmeleitfähigkeitszelle zur Bestimmung der D-Konzentration (D-Zelle)

a) Aufbau der Zelle

Nach dem zweifachen Misserfolg ging ich daran, eine Wärmeleitfähigkeitszelle zu konstruieren, die nach den bisher gemachten Erfahrungen die beste Reproduzierbarkeit erwarten liess. Es waren in erster Linie störende Temperatursprungeffekte zu vermeiden, was zur Anwendung höherer Drucke (maximal 230 mm Hg) und eines Hitzdrahtes mit grosser Oberfläche führte. Darum ersetzte ich die in jeder Hinsicht Überempfindlichen Wollastondrähte durch Wolframwendeln handelsüblicher Glühlampen, welche mir in ungeglühtem Zustande von der Glühlampenfabrik Winterthur zur Verfügung gestellt wurden ²⁰⁾ Um störende Wärmekonvektion in der Zelle zu vermeiden und zugleich die für eine Messung erforderliche Gasmenge gering zu halten, bildete ich die Zelle als enges Rohr von 3-4 mm lichter Weite aus. Dies führt andererseits zu einem beträchtlichen Wärmestrom vom Draht zur Zellenwand. Würde die Zelle aus Glas bestehen, so ergäbe sich in der Zellenwand ein verhältnismässig grosser Temperaturabfall, der erfahrungsgemäss nur langsam stationär wird. Das System würde infolgedessen recht träge, was nicht erwünscht ist. Eine Metallkonstruktion ist darum zweckmässiger und bietet überdies noch folgende Vorteile: Um die Zelle gegen äussere Einflüsse möglichst unempfindlich zu machen, wurde nach dem Vorbild von Sachsse und Bratzler ²¹⁾ eine Doppelzellenanordnung gewählt. Dabei kommt es vor allem darauf an, dass beide Zellen möglichst gleiche geometrische Form und gleiche Temperatur haben. Beide Forderungen können durch eine Metallkonstruktion ideal erfüllt werden. Ich stellte mehrere Zellen her, wobei die Konstruktion stets verbessert wurde. Zuerst arbeitete ich mit einer ziemlich grossen Messingzelle, die bei einem Fülldruck von 230 mm Hg für eine Messung 3-4 ccm bei Normalbedingungen benötigte. Da die damit erzielbare Reproduzierbarkeit über Erwarten gut war, baute ich eine kleinere Zelle aus Kupfer, die im Folgenden kurz beschrieben sei, und reduzierte den Fülldruck auf 70 mm Hg. Die für eine Messung erforderliche Gasmenge liess sich dadurch auf ca. 1 cm³ vermindern. Die Doppelzelle besteht aus einem Kupferzylinder von 80 mm Länge und 15 mm Durchmesser, welcher symmetrisch zur Längsachse mit zwei an den Enden etwas erweiterten, 3 mm weiten Bohrlöchern versehen wurde. (Fig. 4) Diese Bohrungen bilden die beiden Zellen, die oben durch je eine Kovarperle mit durchbohrter Mitteldurchführung, unten durch je ein konzentrisch durchbohrtes rundes Kupferklötzchen abgeschlossen werden. Durch die Bohrungen der Klötzchen und der Kovarperlen werden die Halterdrähte geführt, an welchen die Wolframwendeln befestigt werden. Das Ganze ist mit Sn-Pb-Cd-Eutektikum (Smp. 150° C) vakuumdicht verlötet. Die vorher zentrierten Wendeln werden während des Lötens mit kleinen Gewichten

20) Wolframwendeln werden auch von J.L. Bolland und H.W. Melville, Trans. Farad. Soc. 33 1319 (1937) empfohlen.

21) H. Sachsse und K. Bratzler, Z. Phys. Chem. A 171 331 (1934)

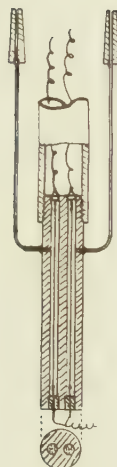


Fig. 4. D-Zelle

gespannt. Als Gaszuführungen dienen zwei seitlich eingeführte Kupferkapillaren, die über Messingschliffe mit der Glasapparatur verbunden sind. Die Zelle taucht während der Messungen in ein Eisbad. Im Interesse genügender Temperaturkonstanz ist es wünschenswert, die Zellenoberfläche zu vergrössern, was durch radiale Anordnung von 4 dicken Kupferblechen erreicht wurde. Anfänglich bereitete eine einwandfreie Verbindung zwischen Wolframwendeln und Halterdrähten aus Kupfer Schwierigkeiten, bis es gelang, mit einem selbstverfertigten Punktschweissschweißapparat die Wendeln an dünne Nickelblechfahnen zu punkten. Die Schweißstellen sind elektrisch und mechanisch einwandfrei. Obwohl sich Nickel am besten mit Wolfram verschweißen lässt, wurde später an seiner Stelle Gold verwendet, da Nickel wegen seiner paramagnetischen Eigenschaften die Orthopara-Umwandlung des Wasserstoffs katalysiert. Für die Doppelzellenanordnung ist es wichtig, dass beide Wendeln einen möglichst gleichen Widerstand haben. Es gelang, bei einem Wendelwiderstand von 50 Ohm eine Toleranz von 1 % einzuhalten. Eine solche Zelle ist dank der einfachen Konstruktion rasch zusammengebaut und in jeder Hinsicht ausserordentlich robust ²²⁾.

22) Wie ich erst hinterher bemerkte, hat die Zelle eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Katharometer von Shakespeare, über das mir jedoch keine Literatur zugänglich war.

Die Isolierung der elektrischen Zuführungen ausserhalb der Zelle erfordert einige Aufmerksamkeit, da aus dem Bad etwa eindringende Feuchtigkeit die Messwerte völlig verfälschen kann. Das obere Ende der Zelle ist darum mit einem Gewinde versehen und wird mit einem Messingrohr fest verschraubt. Dieses wird durch ein hineingeschobenes Glasrohr verlängert (bessere Wärmeisolation) und beide Rohre mit Bienenwachs ausgegossen.

b) Analysenapparatur und Messmethodik

Die elektrische Schaltung ist in Fig. 5 dargestellt. Die beiden

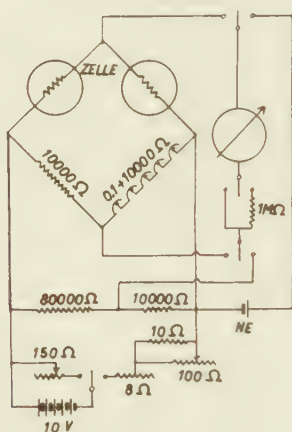


Fig. 5. Elektrisches Schaltschema.

Vergleichsarme der Messbrücke werden durch einen festen Widerstand von 10'000 Ohm und einen Kurbelwiderstand von 0,1 - 10'000 Ohm gebildet. An der Brücke liegt eine konstant gehaltene Spannung von ca. 10 Volt, die vor jeder Messung mit einem Normalelement (NE) verglichen wird. Der Heizstrom beträgt 80 mA, die entsprechende Wendeltemperatur ca. 160° C. Um EMK-Schwankungen möglichst zu vermeiden, muss der Batterie stets ein konstanter Strom entnommen werden. Darum wird zwischen den Messungen auf einen regulierbaren Belastungswiderstand umgeschaltet. Als Nullinstrument dient ein Spiegelgalvanometer mit einem inneren Widerstand von 2000 Ohm und einer Stromempfindlichkeit von 3000 mm / 10⁻⁶ A bei 1 m Skalenabstand. Das Widerstandsverhältnis der Hitzdrähte konnte mit einer Reproduzierbarkeit von 1:10⁵ gemessen werden, sodass die Messgenauigkeit voll ausgenützt werden konnte. Ueber den ganzen Messbereich von 0 - 100 % Deuterium änderte sich das Verhältnis um ca. 3 %. Es war also noch eine

Änderung des Deuteriumgehaltes von 0,03 % sicher festzustellen. Weniger gross dürfte die Absolutgenauigkeit der Messungen sein, da der Zusammenhang zwischen Konzentration und Widerstandsverhältnis, graphisch als Eichkurve dargestellt, nicht so genau auf Linearität geprüft werden konnte. Die zu diesem Zweck hergestellten Eichgase waren bezüglich ihres D-Gehaltes nur auf 1 % genau bekannt. Innerhalb dieses Fehlerbereichs war der Zusammenhang linear. Für Absolutmessungen war auch keine so grosse Genauigkeit erforderlich. Wichtiger ist die Unempfindlichkeit der Zelle für HD. Eine Zunahme des HD-Gehaltes um 50 %, wie sie durch Glühen eines 50 %igen H_2 - D_2 -Gemisches erhalten wird, war äquivalent einer scheinbaren H_2 -Zunahme von 0,3 %.

Die eine der Halbzellen wird am Anfang der Messungen mit Wasserstoff oder einem Wasserstoffgemisch gefüllt und bleibt in der Folge unverändert, während die andere zur Aufnahme des Analysengases dient. Der erforderliche Fülldruck wird mit einer Töplerpumpe einreguliert, welche wahlweise mit dem Vorvakuum, der Atmosphäre oder einer Elektrolysezelle verbunden werden kann (Fig. 6). Das Quecksilber der Pumpe wird zunächst gesenkt und die Gasprobe in Zelle und Pumpe eingefüllt. Hierauf wird die Probe auf den ungefähren Fülldruck gebracht, indem der Luft-einlass der Pumpe von Hand reguliert wird. Die Feinregulierung besorgt die Elektrolysezelle, die über das Kontaktmanometer und ein Glühlämpchen an die 10 Volt-Batterie des Instituts angeschlossen wird. Sobald sich der richtige Druck eingestellt hat, erlischt das Lämpchen, und die Elektrolysezelle wird stromlos. Nach Regulierung der Brückenspannung kann unmittelbar das Widerstandsverhältnis der Hitzdrähte gemessen werden.

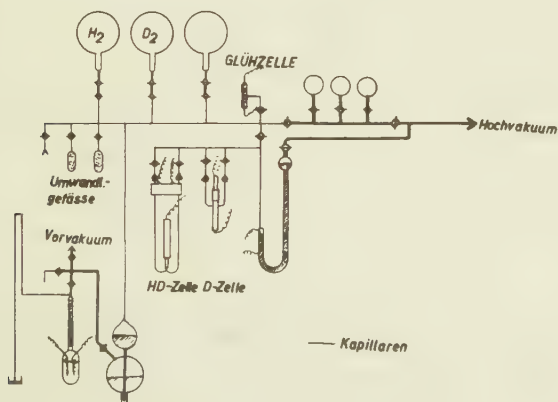


Fig. 6. Analysenapparatur.

Auf diese Weise lässt sich bequem alle 3-4 Min. eine Analyse vornehmen. Eichmessungen sind nur bei höchsten Genauigkeitsansprüchen vor jeder Messung nötig.

Die Eichgase wurden in einer U-förmigen Elektrolysezelle aus leichtem, bzw. 99,8 %igem schwerem Wasser dargestellt. Etwa von der Anode hereindiffundierter Sauerstoff wurde über erhitztem Platinasbest verbrannt, und das dabei gebildete Wasser mit flüssiger Luft ausgefroren.

Die Gasproben aus dem Trennrohr wurden in einer kleinen mit Kohle gefüllten Pipette adsorbiert, wobei die Pipette in flüssigen Stickstoff tauchte. Damit bei der nachfolgenden Desorption an der Analysenapparatur die Verunreinigungen quantitativ in der Kohle zurückbehalten wurden, konstruierte ich die Pipette nach Fig. 7 so, dass das desorbierte Gas über Kohleteilchen strömen muss, die sich noch im Bad befinden. Es ist

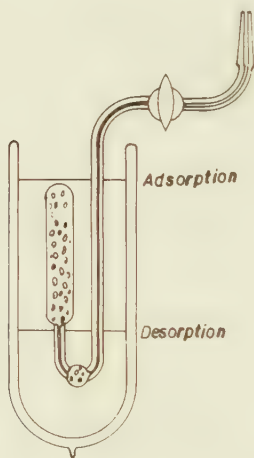


Fig. 7. Adsorptionspipette

nicht ratsam, das Gas bei tiefen Temperaturen und damit bei kleinen Drucken zu desorbieren, da dann, wie Edse und Harteck zeigten, eine beträchtliche Entmischung stattfindet, indem der schwere Wasserstoff in der Kohle angereichert zurückbleibt ²³⁾. Die Reinigung über Adsorptionskohle ist, so unumgänglich sie für uns war, keineswegs ideal, da sich dabei stets Ortho-Wasserstoff in Parawasserstoff umwandelt. Dies kann

23) R. Edse und P. Harteck, Z. angew. Chem. 53 210 (1940).

einen Analysenfehler bis zu 5 % für den Deuteriumgehalt zur Folge haben, da der Para-Wasserstoff noch bei 0° C eine vom Gleichgewichtsgemisch merklich verschiedene Wärmeleitfähigkeit hat. Darum wurden alle so gereinigten Proben, sofern nicht ihr HD-Gehalt interessierte, vor der Messung gegläht.

2. Wärmeleitfähigkeitszelle zur Bestimmung der HD-Konzentration (HD-Zelle)

a) Prinzip der Wärmeleitfähigkeitsanalyse ternärer Wasserstoffgemische

Um ternäre Gasgemische durch Wärmeleitfähigkeitsmessungen zu analysieren, muss man das Gemisch in definierter Weise verändern, sei es, dass man eine Komponente auf geeignete Art entfernt, oder dass die Komponenten miteinander zur Reaktion gebracht werden. Vor und nach einer solchen Operation wird die Wärmeleitfähigkeit gemessen. Aus dem Absolutwert der Messungen sowie aus ihrer Differenz kann dann bei Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten die Zusammensetzung errechnet werden. In der Praxis wird man natürlich mit Eichmessungen arbeiten, was am Prinzip nichts ändert.

Im Falle von H₂-HD-D₂-Gemischen spielt Reaktion (1) die entscheidende Rolle, sowie die Tatsache, dass die Wärmeleitfähigkeit von HD infolge der schon bei 50° K voll angeregten Rotationswärme grösser ist als das Mittel aus den Wärmeleitfähigkeiten von H₂ und D₂. Infolgedessen weist ein Gemisch, dessen HD-Konzentration den Gleichgewichtswert übersteigt, nach dem Glühen eine kleinere Wärmeleitfähigkeit bei hinreichend tiefen Temperaturen auf. Die Differenz lässt sich für eine bestimmte Temperatur aus der entsprechenden Rotationswärme (Fig. 3) und Gl (8) berechnen. Sie ist jedoch ausser vom HD-Gehalt noch von der Ortho-para-Zusammensetzung abhängig. Je mehr Orthowasserstoff das Gemisch enthält, desto grösser ist die Differenz. Da sich aber beim Glühen nicht nur das chemische Gleichgewicht, sondern auch das Ortho-para-Gleichgewicht einstellt, ist es für reproduzierbare Messungen unumgänglich, stets von einem definierten Ortho-para-Verhältnis auszugehen, was am einfachsten dadurch erreicht wird, dass man das Gas bei einer bestimmten Temperatur mit einem Katalysator ins Gleichgewicht bringt, der nur die Ortho-para-Umwandlung katalysiert.

b) Aufbau der Zelle und Messmethodik

Die HD-Zelle wurde grundsätzlich ähnlich wie die D-Zelle konstruiert. Da sie während der Messungen in fl. Stickstoff taucht, musste sie der niederen Betriebstemperatur angepasst werden. Ich verwendete darum längere und dünnere Wolframwendeln, die bei Zimmertemperatur einen Widerstand von 240 Ohm, bei der Betriebstemperatur jedoch nur 61 Ohm hatten. Wie Versuche zeigten, halten die Kovarperlen bei tiefen Temperaturen nicht mehr mit Sicherheit dicht. Darum musste die Zelle so konstruiert

werden, dass die Perlen ausserhalb des Bades angebracht werden konnten. Als Halterdrähte verwendete ich darum lackisolierte Kupferdrähte, die durch die als Gaszuführungen dienenden Stahlkapillaren bis über das Bad-niveau geführt werden, wo neben den Metallschliffen die Kovarperlen ange-bracht sind (Fig. 8). Die Wendel werden dadurch in stabiler Lage gehal-

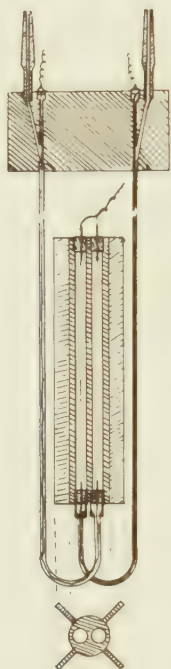


Fig. 8. HD-Zelle.

ten, dass die Halterdrähte durch konzentrisch durchbohrte Faserschrauben geführt werden, wodurch ihre Lage und Spannung fixiert bleibt. Die Schraube ist mit Kerben versehen, damit die Gaszuführung nicht unter-bunden wird. Die Kapillaren münden unten in die Zelle. Dadurch sollte die von aussen zugeführte Wärme und der dadurch verursachte Temperatur-gang auf ein Minimum reduziert werden. Die Zelle wurde mit dem glei-chen Lot verlötet wie die D-Zelle. Die Lackdrähte sind in unmittelbarer Nähe der Zelle durch Glaskapillaren vor schädlichem Wärmeeinfluss ge-schützt. Da die Badtemperatur infolge von Siedeverzügen um ca. 0,1

schwankte, wurde unter der Zelle eine elektrisch heizbare Wolframwendel angebracht, sodass die Gasblasen die Zelle mit den 1 cm breiten Kühlrippen umspülten. Die dann noch verbleibenden kleinen Temperaturschwankungen von rund $0,01^{\circ}$ sind offenbar auf Luftdruckschwankungen zurückzuführen, was in einem Fall auch beobachtet werden konnte. Die Zelle arbeitet mit dem gleichen Fülldruck wie die D-Zelle. Es konnten darum die gleichen Hilfsapparate (Töplerpumpe, Kontaktmanometer etc.) verwendet werden.

Bevor reproduzierbare Messungen ausgeführt werden konnten, mussten folgende Schwierigkeiten überwunden werden:

1. Es zeigte sich, dass die Zelle die Ortho-para-Umwandlung katalysierte. Die Umwandlung war so schnell, dass Wärmeleitfähigkeitsmessungen unmöglich wurden, und doch zu langsam, um innert nützlicher Frist beendet zu sein. Das zu analysierende Gas musste darum vorher bei der Siedetemperatur des fl. Stickstoffs ins Ortho-para-Gleichgewicht gebracht werden, was in kleinen mit oxydierter Eisenfeile gefüllten Gefässen geschah.

2. Die Widerstandswerte der Wolframwendeln wiesen bei den tiefen Temperaturen einen temperaturunabhängigen, nicht erklärlichen Gang auf, der auch nicht verschwand, wenn die Zelle mit Helium gefüllt wurde. Dadurch wurden die Vorteile der Doppelzellenanordnung illusorisch. Ich verwendete darum nur eine Halbzelle und verzichtete überdies darauf, die Zelle für Absolutkonzentrationen zu eichen. Sie diente einzig dazu, die Wärmeleitdifferenz zwischen ungeglühtem und geglühtem Gas festzustellen, welche ein Mass für die Aenderung der HD-Konzentration ergibt, während der D-Gehalt bequemer und genauer mit der D-Zelle bestimmt werden konnte. In diesem Punkt unterscheidet sich also meine Messmethodik wesentlich von derjenigen, die Farkas 24) und Twigg 25) angaben, bei der nur zwei Messungen pro Analyse erforderlich sind. Diese auf den ersten Blick kompliziert erscheinende Methode rechtfertigt sich folgendermassen: Um mit zwei Messungen auszukommen, ist es nötig, die HD-Zelle für D-Konzentrationen zu eichen, was eine stark gekrümmte Eichkurve ergibt und somit eine komplizierte Eichung erfordert. Durch die Instabilität des Hitzdrahtwiderstandes wird die Eichung jedoch bald illusorisch. Bei meiner Methode wird die Zelle nur für HD-Konzentrationsdifferenzen geeicht, wobei folgende Ueberlegung begleitend war:

Die Wärmeleitfähigkeit eines ternären Gemisches kann unter der Annahme linearer Abhängigkeit von den Konzentrationen in einem räumlichen Dreieckdiagramm durch eine zur Papierebene geneigte Ebene dargestellt werden, welche in Fig. 9 durch die Projektionen der Geraden gleicher Wärmeleitfähigkeit angedeutet wird (gestrichelte Linien). Die Wärmeleitfähigkeiten von isotopen Gleichgewichtsgemischen liegen auf einer Kurve, deren Projektion ebenfalls gezeichnet ist. Projiziert man diese Kurve auf eine zur Papierebene senkrechte, durch "H₂" und "D₂" gehende Ebene, so erhält man das Wärmeleitfähigkeits-Konzentrationsdiagramm für ternäre Gleichgewichtsgemische, eine Kurve, die der empirischen Eichkurve weit-

24) Farkas und Melville, Experimental methods in gas reactions.

25) G. H. Twigg, Trans. Farad. Soc. 33 1329 (1937).

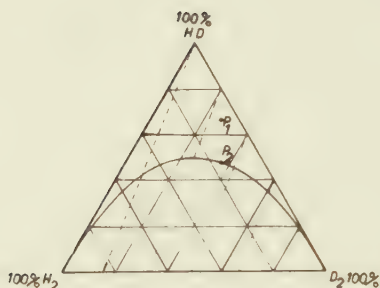


Fig. 9. Wärmeleitfähigkeits-Konzentrationsdiagramm ternärer Wasserstoffgemische auf die Ebene projiziert.

gehend entspricht. Sie ist offenbar nur dann gekrümmt, wenn die Wärmeleitfähigkeit von HD nicht das arithmetische Mittel derjenigen von H_2 und D_2 beträgt. Wird nun ein Nichtgleichgewichtsgemisch ins Gleichgewicht gebracht, so bewegt sich die Wärmeleitfähigkeit im Diagramm stets auf parallelen Geraden, deren Projektionen auch zur Winkelhalbierenden aus "HD" parallel sind. Die zurückgelegte Strecke ist proportional der Differenz der HD-Konzentrationen, ebenso aber auch die Änderung der Wärmeleitfähigkeit. Es muss also möglich sein, die HD-Zelle so zu eichen, dass aus der Differenz der Widerstandswerte vor und nach dem Glühen direkt die Differenz der HD-Konzentrationen abgelesen werden kann. Dies eröffnet auch die Möglichkeit, die Zelle mit H_2 - D_2 -Gemischen zu eichen, denn für die Messung muss es gleichgültig sein, von welcher Seite her man das Gleichgewicht erreicht. Da mir keine HD-Gemische von bekannter Konzentration zur Verfügung standen, war ich sogar auf diese Eichmöglichkeit angewiesen.

Der Gang der Analyse gestaltet sich folgendermassen: Die gereinigte Gasprobe wird zu einem Teil in eine kleine, mit oxydierter Eisenfeile gefüllte Gaspipette gebracht, zum andern Teil in die Glühzelle. In dieser wird das Gas 10 Minuten geglüht und hierauf in eine zweite, genau gleiche Pipette gebracht. Beide Pipetten tauchen in flüssigen Stickstoff, sodass sich das Ortho-para-Gleichgewicht bei dieser Temperatur einstellt. Die Einstellzeit ist mit 15 Min. reichlich bemessen. Dann gelangen die Proben hintereinander zur Messung, eine davon wird zweimal, nämlich vor und nach der andern gemessen, um die durch den Gang bedingten Fehler zu eliminieren. Ablesungen werden in der Regel 2-6 Min. nach dem Einfüllen gemacht, und zwar alle Minuten eine. Dadurch werden kurzzeitige Schwankungen eini-

germassen ausgeglichen. Aus den Ablesungen kann das arithmetische Mittel genommen, oder falls ein starker Gang infolge der Para-ortho-Umwandlung vorliegt (die mittlere Gastemperatur in der Zelle liegt höher als die des Bades), wird graphisch auf die Zeit des Einfüllens extrapoliert. Schliesslich wird ein Teil der geglühten Probe direkt, also ohne Umwandlung am Eisenoxyd, mit der D-Zelle gemessen. Die Eichmessungen werden genau gleich ausgeführt. Als Eichgase dienen H_2 - D_2 -Gemische beliebiger Konzentration. Der Wendelwiderstand von 60-62 Ohm (bei $-170^\circ C$) ändert sich pro Prozent HD im Mittel um 0,017 Ohm. Die Temperaturdifferenz zwischen Wendel und Bad beträgt $20-25^\circ$. Eine vollständige Analyse dauert etwa eine Stunde und erfordert 10 cm^3 Gas bei Normalbedingungen.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist durch Temperaturschwankungen des Bades und durch die Ortho-para-Umwandlung in der Zelle begrenzt. Die Zellenkonstruktion dürfte noch verbesserungsfähig sein, und ausgedehnte Eichmessungen sind noch nötig, um die strenge Gültigkeit der oben gemachten Annahmen zu erweisen. Da insbesondere nicht eindeutig festgestellt werden konnte, ob die Eichung der Zelle konzentrationsunabhängig war, wurde darauf geachtet, dass Analysengas und Eichgas möglichst gleichen D-Gehalt aufwiesen.

Zum Schluss sei ein Analysenbeispiel aufgeführt:

1. Messungen mit der HD-Zelle

Zeit	Wendelwiderstand	Gemisch:
1531	62,694 Ohm	ungeglüht
1539	62,788	geglüht
1547	<u>62,707</u>	ungeglüht
	0,088	

Eine Eichmessung ergab eine Widerstandsänderung ΔR pro 1 % HD:

$$\Delta R / 1\%_{HD} = 0,016_9 \text{ Ohm}$$

Daraus berechnet sich die HD-Konzentrationsänderung:

$$\Delta \gamma_{HD} = 5,2 \%$$

2. Die Analyse des geglühten Gemisches in der D-Zelle ergab:

$$\gamma_D = 23,9 \%$$

Daraus errechnet sich mit Gl. (3)

$$\gamma_{HD \text{ geglüht}} = 2 (23,9 - 5,7) = 36,4 \%$$

Der HD-Gehalt im ungeglühten Gemisch wird damit:

$$\gamma_{\text{HD ungeglüht}} = \Delta \gamma_{\text{HD}} + \gamma_{\text{HD geglüht}} = 41,6 \%$$

Für γ_{D_2} ergibt sich:

$$\gamma_{\text{D}_2} = \gamma_{\text{D}} - \frac{1}{2} \gamma_{\text{HD}} = 2,1 \%$$

Eine zweite Analyse ergab:

$$\gamma_{\text{HD}} = 41,5 \% \quad , \quad \gamma_{\text{D}_2} = 1,9 \%$$

III THERMODIFFUSIONSMESSUNGEN AN H_2 - D_2 - und H_2 -HD-GEMISCHEN

A. EINLEITUNG UND BISHERIGE MESSUNGEN

Thermodiffusionsmessungen an H_2 - D_2 -Gemischen wurden bisher von mehreren Autoren nach verschiedenen Methoden ausgeführt. Das allen Messungen zugrundeliegende Prinzip ist folgendes:

Zwei miteinander verbundene, mit einem H_2 - D_2 -Gemisch gefüllte Gefässe (Zwillingskolben) werden auf verschiedene Temperaturen gebracht, wobei sich nach einiger Zeit eine Verschiebung der relativen Konzentration einstellt. Man kann diese Verschiebung direkt messen, indem man aus jedem Gefäss Proben entnimmt und diese analysiert. Dies ist die direkteste und darum sicherste Methode. Eine Schwierigkeit besteht darin, die Proben so zu entnehmen, dass erstens der stationäre Zustand im Zwillingskolben nicht gestört wird, und dass zweitens keine Anreicherung einer Komponente in der Probe durch Effusionseffekte stattfindet.

Meist wird jedoch so vorgegangen, dass die Konzentrationsänderung nur in einem Kolben bestimmt wird, etwa dadurch, dass man diesen direkt als Wärmeleitfähigkeitszelle ausbildet. Kennt man die ursprüngliche Zusammensetzung des Gemisches und die Volumina der beiden Kolben, so lässt sich die Gesamtverschiebung berechnen. Man dimensioniert dann zweckmässigerweise das Gefäss, in welchem Konzentrationsmessungen vorgenommen werden, kleiner als das andere, wodurch man erreicht, dass die zu messende Konzentrationsänderung möglichst gross wird und sich rasch einstellt.

Aus der gesamten Konzentrationsverschiebung $\Delta \gamma$ und den Temperaturen des warmen und kalten Kolbens T_1 und T_2 lässt sich der Thermodiffusionsfaktor

$$\alpha = \frac{\Delta \gamma}{\gamma_1 \gamma_2 \ln T_1/T_2} \quad (10)$$

oder der Thermodiffusionskoeffizient $k_T = \alpha \cdot \gamma_1 \cdot \gamma_2$ berechnen. Interessant und darum in den meisten Arbeiten angeführt ist das Verhältnis von gemessenem α zu dem für starrelastische Kugeln nach der Formel

$$\alpha_{\text{starr}} = \frac{105}{118} \frac{\Delta m}{m_1 + m_2} \quad (11)$$

m = Molekelmasse

berechneten, für welches sich das Symbol R_T eingebürgert hat. Falls α temperaturabhängig ist, wird nach Brown²⁶⁾ die Temperatur T_R , welcher α zugeordnet werden kann, folgendermassen berechnet:

$$T_R = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln T_1/T_2 \quad (12)$$

Heath und Mitarbeiter²⁷⁾ führten Thermodiffusionsmessungen bei 15° und 100° C und verschiedenen D_2 -Konzentrationen aus. Der kalte Kolben war als Wärmeleitfähigkeitszelle (Katharometer nach Shakespeare) ausgebildet. Die totale Konzentrationsverschiebung wurde aus der gemessenen Änderung durch Modellversuche mit H_2 - N_2 -Gemischen ermittelt. Beim Vergleich der Resultate mit denen anderer Autoren muss berücksichtigt werden, dass hier k_T für starrelastische Molekeln nach einer etwas komplizierten von Chapman angegebenen Formel berechnet wurde, nach welcher $\alpha = k_T / \gamma_{H_2} \cdot \gamma_{D_2}$ konzentrationsabhängig wird. Berechnet man aus

den gemessenen k_T -Werten den Thermodiffusionsfaktor α , so ergibt sich für ihn eine beträchtliche Konzentrationsabhängigkeit.

Grew²⁸⁾ versuchte die Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten zu messen und fand, dass k_T von -183° bis + 400° C konstant sei. Die Konzentrationsverschiebungen wurden mit der Bolland-Melville'schen Mikrowärmeleitfähigkeitsmethode bestimmt²⁹⁾. Die Wärmeleitfähigkeitszelle war von der Thermodiffusionsapparatur getrennt. Proben wurden nur aus dem bei Zimmertemperatur befindlichen Kolben durch vorsichtiges Öffnen eines Hahns entnommen. Die gemessenen Werte zeigen starke Streuung (20%), was auf die Unvollkommenheiten der Analysenapparatur zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zu Grew konstatierte Murphey³⁰⁾ eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit von α bei tiefen Temperaturen. Seine Messungen wurden mit dem Massenspektrometer ausgeführt. Murphey verwendete einen Zwillingskolben ähnlich dem auf Fig. 10 abgebildeten. Jeder Kolben fasste 200 cm³. Proben wurden durch vakuumdicht eingeführte Kupferkapillaren aus beiden Kolben entnommen. Diese Anordnung gestattet eine häufige Probeentnahme, ohne dass sich die Verhältnisse im Kolben merklich ändern.

De Troyer und Mitarbeiter³¹⁾ haben erst vor kurzer Zeit Thermodiffusionsmessungen bis zu sehr tiefen Temperaturen (16° K) angestellt. Die-

26) H. Brown, Phys. Rev. 58 661 (1940)

27) H.R. Heath, T.L. Ibbes, N.E. Wild, Proc. Roy. Soc. London A 178 380 (1941)

28) K. E. Grew, Proc. Roy. Soc. London A 178 390 (1941).

29) H.W. Melville und J.L. Bolland, Proc. Roy. Soc. London A 160 384 (1937).

30) B.F. Murphey, Phys. Rev. 72 834 (1947)

31) A. de Troyer, A. van Iitterbeek und A. O. Rietveld, Physica 's-Grav. 17 938 (1951)

se Autoren gingen so vor, dass sie in dem stets auf Zimmertemperatur verbleibenden Kolben die Konzentrationsänderungen durch Zähigkeitsmessungen ermittelten, während der andere Kolben auf Temperaturen von 90,2°, 69,0°, 20,4° und 16,1° K abgekühlt wurde. Es zeigte sich, dass bei 16,1° K eine durchwegs kleinere Konzentrationsverschiebung auftrat, als bei 20,4°, woraus die Autoren schlossen, dass bei etwa 30° K ein Umkehrpunkt liegen müsse. Dies würde bedeuten, dass unterhalb dieser Temperatur der leichte Wasserstoff sich auf der kalten Seite, der schwere auf der warmen Seite anreichern sollte. Dieses Phänomen bedarf wohl noch weiterer Bestätigung, umso mehr, als die Messwerte eine ziemlich grosse Steuerung aufweisen. Es sollte möglich sein, diesen Umkehreffekt direkt nachzuweisen, indem beide Kolbentemperaturen unterhalb 30° K gehalten werden. Rechnet man aus den veröffentlichten Analysenresultaten den Thermodiffusionsfaktor aus, so konstatiert man auch hier eine beträchtliche Konzentrationsabhängigkeit. Bei 90,2° K nimmt α mit steigender D₂-Konzentration zu, gerade im entgegengesetzten Sinne wie bei Heath.

In Tabelle 2 sind einige Messresultate der zitierten Autoren nach einheitlichen Gesichtspunkten zusammengestellt.

Tabelle 2 Fremde Thermodiffusionsmessungen an H₂-D₂- Gemischen

Autor	$\mu_{H_2}(\%)$	T_1	T_2	T_r	$\Delta T(\%)$	$\alpha_{H_2-D_2}$	R_T
Heath	10,0	373	288	322	0,374	0,161	0,54
	30,0	"	"	"	0,920	0,170	0,57
	50,0	"	"	"	1,112	0,173	0,58
	70,0	"	"	"	0,938	0,172	0,58
	90,0	"	"	"	0,420	0,184	0,62
Murphey	80,0	194	77	118	1,94	0,1315	0,44
	80,7	295	194	239	0,91	0,140	0,47
	90,9	295	194	239	0,50	0,144	0,48
	80,0	359	273	312	0,66	0,150	0,50
De Troyer	85,9	293,1	90,2	154	1,6	0,112	0,38
	74,65	"	"	"	3,0	0,134	0,45
	50,0	"	"	"	5,6	0,190	0,64
	37,9	"	"	"	5,6	0,201	0,68
	50,0	"	69,0	131	6,8	0,187	0,63
	50,0	"	20,4	58,5	8,7	0,130	0,44
	50,0	"	16,1	49,5	8,2	0,113	0,38

Thermodiffusionsmessungen an H₂-HD-Gemischen soll laut den Chemical Abstracts 35 2045₈ (1941) H. Kitagawa gemacht haben. Diese im J. Chem. Soc. Japan 61 1243 (1940) veröffentlichte Arbeit war mir nicht zugänglich, sodass ich keine Einzelheiten über sie erfahren konnte.

Theoretische Werte für die Thermodiffusionsfaktoren scheinen nicht vorzuliegen. Das ist insofern nicht so verwunderlich, als die für Isotopengemische gebräuchlichen Näherungen wegen des grossen Massenunterschiedes im vorliegenden Falle nicht anwendbar sind.

B. APPARATUR UND MESSRESULTATE

Bei der Konstruktion der Apparatur ging ich von der Murphey-schen Anordnung aus, verwendete jedoch Glaskapillaren und dimensionierte die Kolben ungleich gross, sodass sie bei den vorgesehenen Temperaturen möglichst gleichviel Gas fassten (Fig. 10). Die Gesamtkonzentration bleibt somit unverändert, wenn man auf jeder Seite gleichviel Proben entnimmt.

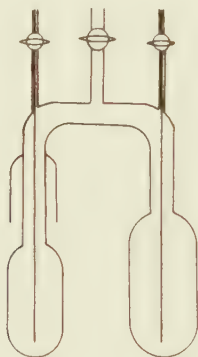


Fig. 10. Zwillingskolben

Die Verschiebungen wurden nur bei Temperaturen unterhalb Zimmertemperatur gemessen. Proben wurden 3 Std. nach Anlegen der Kältebäder entnommen und durch Wärmeleitfähigkeitsanalyse bestimmt. Die Kapillaren waren so eng, dass die Proben bequem dosiert werden konnten. Die Entmischung durch Effusion ist, wie durch Versuche festgestellt wurde, gering und zu vernachlässigen, da sie bei beiden Kapillaren gleich gross ist. Gemessen wurde mit der D-Zelle. Das Widerstandsverhältnis wurde bei diesen Messungen auf $1:10^6$ genau abgelesen, die dabei merklich werdende Streuung durch häufige Messungen ausgeglichen. Abwechselungsweise wurden je 5-6 Proben gemessen und das arithmetische Mittel genommen. Da die Wasserstoffgemische vor dem Einfüllen in die Apparatur über Kohle bei tiefer Temperatur gereinigt worden waren, wiesen sie wechselnde Ortho-para-Zusammensetzung auf, je

nachdem wie lange sie mit der Kohle in Berührung geblieben waren. Im Interesse grösserer Präzision war es wünschenswert, die Proben direkt zu messen, ohne sie vorerst glühen zu müssen. Dies erforderte völlige Abwesenheit von paramagnetischen Stoffen in der Zelle. Ferner musste je nach dem Para-Gehalt eine Korrektur angebracht werden, da die gemessenen Werte zu hoch sind (siehe S. 18 unten). Diese Korrektur kann leicht aus der Differenz der Messwerte für die geglühte und die ungeglühte Probe errechnet werden und betrug 2-3 %. Die Messungen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Als Temperaturbäder dienten Eiswasser, Kohlensäureschnee in Aethanol und fl. Stickstoff.

Tabelle 3 Eigene Thermodiffusionsmessungen an H_2 - D_2 -Gemischen

$\gamma_{D_2}(\%)$	$T_1 (^{\circ}K)$	T_2	T_r	$\Delta\gamma(\%)$	$\alpha_{H_2-D_2}$	o-p-Korr.	R_T
72,6	273,2	198	232	0,98	0,1525	-2,7 %	0,513
72,6	198	77	119	2,25	0,120	-2,7	0,405
50,0	198	77	119	2,88	0,122	-3,5	0,411
50,0	198	77	119	2,90	0,123	-3,5	0,415
50,0	198	77	119	2,88	0,122	-3,5	0,411
50,0	273,2	198	232	1,25	0,155	-3,5	0,523
24,6	273,2	198	232	0,92	0,153	-3,5	0,515
24,6	198	77	119	2,19	0,1245	-3,5	0,420
24,6	273,2	77	136	3,11	0,132	-3,5	0,455
25,3	273,2	77	136	3,21	0,134	-3,3	0,452
25,3	273,2	77	136	3,16	0,133	-3,3	0,448

Die Temperaturabhängigkeit von α ist grösser als von Murphey gefunden wurde; die Reproduzierbarkeit kommt der von ihm erreichten gleich. Dagegen liess sich weder eine Konzentrations- noch eine Druckabhängigkeit von α feststellen.

Bei den Messungen an HD - H_2 -Gemischen musste die durch den D_2 -Gehalt verursachte Konzentrationsverschiebung berechnet und in Abzug gebracht werden. Da das Gemisch höchstens 2,1 % D_2 neben 41 % HD enthielt, konnte so vorgegangen werden, dass α von D_2 gegen ein Gas von mittlerer Molekularmasse, wie sie sich aus den HD - und H_2 -Konzentrationen ergibt, unter Benützung des an H_2 - D_2 -Gemischen bestimmten R_T -Wertes berechnet wurde. Die so erhaltene Korrektur macht ungefähr 20 % des unkorrigierten Wertes aus. Die Reproduzierbarkeit dieser Messungen ist ungleich kleiner als die bei H_2 - D_2 -Gemischen erzielte. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, dass bei ersteren die Verschiebung unter gleichen Bedingungen nur ungefähr halb so gross ist, der zu messende Effekt jedoch nur ein Viertel des an H_2 - D_2 -Gemischen beobachteten ausmacht. Denn eine Verschiebung von 2 % HD ergibt die selbe Widerstandsänderung wie die von 1 % D_2 . Immerhin ist auch hier eine starke Temperaturabhängigkeit von α nicht zu verkennen. Die Messresultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4 Thermodiffusionsmessungen an HD-H₂-Gemischen

γ_{HD} (%)	γ_{D_2} (%)	T_1	T_2	T_r	$\Delta\gamma_{HD+D_2}$	$\Delta\gamma_{HD}$	α_{HD-H_2}	R_T
41,5	2	273,2	198	232	0,82	0,68	0,0865	0,485
41,5	2	273,2	77	136	2,61	2,13	0,070	0,39
41,5	2	198	77	119	1,83	1,51	0,066	0,37
41,5	2	273,2	77	136	2,66	2,18	0,071	0,40
41,5	2	273,2	77	136	2,69	2,21	0,072	0,405
41,5	2	198	77	119	1,89	1,57	0,0685	0,385
41,5	2	273,2	198	232	0,81	0,67	0,0855	0,48
33,2	1,6	273,2	77	136	2,35	1,91	0,0685	0,385
28,7	1,4	273,2	77	136	2,05	1,68	0,065	0,365
33,2	1,6	273,2	77	136	2,42	1,98	0,0705	0,395
26,2	1,3	273,2	77	136	2,10	1,78	0,073	0,41

Um sicher zu sein, dass keine anderen Effekte die Messungen verfälschten, wurde die Apparatur schliesslich noch mit Wasserstoff aus der Bombe gefüllt, welcher auf die genau gleiche Weise gereinigt worden war. Bei dem grössten der drei Temperaturintervalle war kein Unterschied an den Proben zu konstatieren. Damit war festgestellt, dass erstens das Gas genügend rein, die Reinigung also ausreichend war, dass zweitens in den Kolben keine merkliche Ortho-para-Umwandlung stattfand, und dass drittens die von Schäfer und Corte ³²⁾ behauptete Thermodiffusion von Ortho-para-Gemischen zu klein ist, um ohne Trennrohr beobachtet werden zu können, was auch zu erwarten war.

³²⁾ K. Schäfer und H. Corte, Naturwiss. 33 92 (1946), siehe auch:
L. Waldmann und E. W. Becker, Z. f. Naturforschg. 3a 180 (1948)

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde gezeigt, dass HD in einem speziell konstruierten Trennrohr angereichert werden kann, wobei zur Darstellung des Ausgangsgases Wasser mit geringem Deuteriumgehalt verwendet wird.

Zur Analyse von Wasserstoffgemischen wurden zwei Wärmeleitfähigkeitszellen entwickelt, von denen die eine bei hoher Messgenauigkeit eine rasche und bequeme Bestimmung des D-Gehaltes erlaubt, während die andere für HD-Konzentrationen spezifisch ist. Unter Benützung beider Zellen lassen sich ternäre Wasserstoffgemische analysieren, ohne dass, wie bisher üblich, Eichkurven aufgenommen werden müssen.

Schliesslich wurden Thermodiffusionsmessungen an H_2 - D_2 - und H_2 -HD-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, wobei eine beträchtliche Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors festgestellt werden konnte. Diese Messungen wurden mit denen der Literatur verglichen.

LEBENS LAUF

Als Bürger der Stadt Aarau wurde ich, Hans Ulrich Brändli, am 20. August 1924 in Linthal (Kt. Glarus) geboren. In Zürich besuchte ich die Primarschule und das Freie Gymnasium, an dem ich 1943 die Maturität A bestand. Im Herbst des gleichen Jahres begann ich an der hiesigen Universität Chemie zu studieren und wählte Ende 1948 Physikalische Chemie als Hauptfach. Seit August 1952 bin ich im Physikalischen Laboratorium der Albiswerk AG. Zürich tätig.

Fachvorlesungen hörte ich bei den Herren Professoren K. Clusius, R. Fueter, H. von Halban, P. Karrer, Edgar Meyer, P. Niggli, H. Schmid, G. Schwarzenbach, H. Staub, R. Wizinger und den Herren Dr. K. Bleuler und Dr. K. Wieland, denen allen ich an dieser Stelle für das Gebotene danke.

